

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-3149

⑬ Int. Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月9日

G 03 G 9/08  
C 07 C 39/367

7381-2H  
7311-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭59-122052

⑰ 出 願 昭59(1984)6月15日

⑱ 発 明 者 進 藤 成 人 与野市上落合1039  
⑲ 発 明 者 細 井 啓 臣 浦和市文蔵1-10-20  
⑳ 発 明 者 新 本 昭 樹 与野市上落合1090  
㉑ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号  
㉒ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

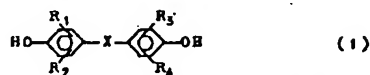
明 細 書

1. 発明の名称


電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

(1) 下記式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。



(式(1)中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> は H, 炭素数 1~8 のアルキル, アリル又はハロゲンを、又 X は -B-,

-SO<sub>2</sub>- 又は  (R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> は H, 又は炭素数 1~8

のアルキルを表わす)を各々表わす)

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電子写真用トナーに関する。

「従来の技術」

静電気を利用した、静電記録、静電印刷、静電写真等の画像形成プロセスは酸化亜鉛、酸化カド

ミウム、セレン等を Al, 紙等の基材上に塗布することによつて得られた感光体上に光信号によつて静電潜像を形成する過程とトナーと称される 10~50 μm に調製された着色微粒子をキャリアー(鉄粉、ガラスビーズ、Al 粉、等)により接触帯電させ、該静電潜像に作用せしめ、顕像化させる過程から構成されている。このプロセスで用いられる現像用トナーは、静電潜像の極性とは反対の電荷が保持される必要がある。

一般にトナーと称される着色微粒子は、バインダー樹脂を主体に着色剤、荷電制御剤等から構成されており、この内キャリアーとの摩擦帯電による電荷の保持及びトナーの荷電特性を制御する働きを持つ荷電制御剤は、トナー成分中殊に重要な成分である。荷電制御剤を使用せず、着色剤とバインダー樹脂のみによつて製出されたトナーでもキャリアーとの摩擦によつて電荷を保持せしめることは可能であるが、その帯電性が劣るため、かぶり現象が起き、極めて劣つた画像しか得ることが出来ない。帯電性に加えトナーに要求される品質

特性として、経時安定性、流動性、定着性等に優れていることが要求されるが、これらはいずれも用いられる荷電制御剤によつて大きく影響されるものである。

従来トナー用荷電制御剤としては、負荷電制御剤として2:1型含金錯塩染料(特公昭45-26478、同41-201531)フクロシアニン染料(特開昭52-45951)、サリチル酸の金属錯体(特開昭53-122726)、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体(特公昭59-7384)、正荷電制御剤としてニグロシン系染料、各種4級アミン(特電気学会誌1980第4巻1P-144)が知られているが、これらを制御剤として用いたトナーは、帯電性、経時安定性等トナーに要求される品質特性を十分に満足させるものではない。例えば負荷電制御剤として知られている2:1含金錯塩染料を用いたトナーは、帯電量については実用レベルにあるものの基材に対する付着性が劣り、かつ耐湿性を十分に満足しない為に経時安定性が悪く、その結果、反復画像形成能が劣る欠点をもっている。

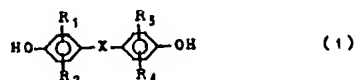
更に2:1含金錯塩染料は、本質的にそれ自体、黒を中心とした色相を有している為に、極めて限定された色相のトナーにしか使用出来ない欠点がある。無色に近い負荷電制御剤として芳香族ダイカルボン酸の金属錯体が挙げられているが(特公昭59-7384)このものは完全な無色とはなり得ない点や、帯電量が2:1含金錯塩染料に比べて劣る欠点がある。更にこれらはいずれも重金属を含んだ化合物であることから環境汚染の危険がある。又従来のトナーを用いてえた画像は合成樹脂及びそのシート又はフィルム等と接触するとそれらに含有される可塑剤によつて画像が乱れて白濁汚染をおこすという欠点をもっている。

「発明が解決しようとする問題点」

無色で適用範囲の広い荷電制御剤で、帯電性、経時安定性にすぐれ又えられた画像の白濁汚染性が良好なトナーの開発が望まれている。又環境汚染防止の観点から重金属を含まない荷電制御剤が望ましい。

「問題点を解決するための手段」

本発明者は前記したような希望を満たすトナーを開発すべく鋭意努力した結果式(1)



(式(1)中  $R_1, R_2, R_3, R_4$  は H、炭素数1~6のアルキルアシル又はハロゲン、又  $X$  は  $-S-$ 、 $-SO_2-$  又は  $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_4 \end{array}$  ( $R_3, R_4$  は H 又は炭素数1~6の

アルキルを表わす)を各々表わす)

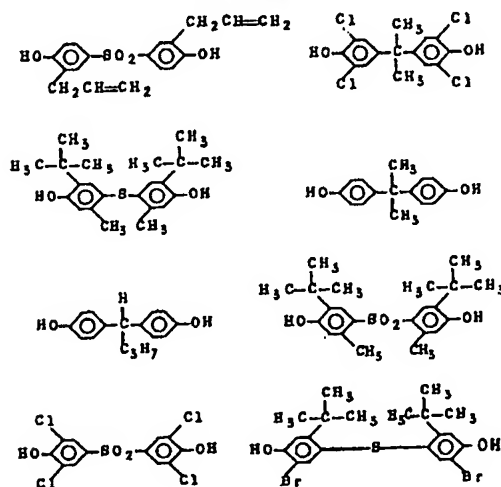
で表わされる化合物をトナーに含有せしめるとトナーの帯電性、経時安定性、白濁汚染性が大幅に改善されることを見出し本発明を完成させた。

式(1)の化合物は荷電制御剤として働き、このものはバインダー樹脂との相溶性が良好でありトナーに含有せしめた場合トナーの比帯電量が高くかつ耐湿性に基づく経時安定性にすぐれるので、反復画像形成能が非常にすぐれている。又式(1)の化合物は無色であることから、着色剤の併用に

より、トナーの色相を任意に変えることが出来る。

さらに2:1含金錯塩染料等の含金属化合物は環境汚染の危険性を含んでいるのに対し式(1)の化合物は重金属を含まず環境汚染のおそれほとんどないことも大きな特徴である。

本発明で用いられる式(1)の化合物の具体的な例としては、次のようなものが挙げられる。

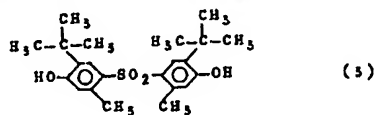




更に、前記のキャリアーとトナーを混合したものを用いて混合直後と1000度度中に1週間放置したあとで、複写機(RICOPY PT-5050 韓リコ製)にて5000枚コピーしたところ、混合直後と1週間放置後のトナーとでは、コピー枚目及び5000枚目の間にまったく差のない階調性に優れた鮮明な画像が得られた。

## 実施例2

スチレンオリゴマー樹脂	100部
Kayaset Yellow E-L2R (C.I. Pig. Y-142 日本化薬製)	2部
炭化ナタン(タイベック A-100 石原産業製)	0.5部
式(3)で示される化合物	3部



を加熱ニーダーにて溶解混合し、冷却後ハンマーマルにて粗粉砕し次いで分級装置のついたジェットミルにて5~10μmに粉砕、分級しトナーを得た。得られたトナーについて実施例(1)と同様

操作し、所定乾燥することにより粗粒子のトナーを得る。このものを更にボールミルにて20時間粉砕し5~10μmの大きさに分級し、トナーを得た。本トナーを用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し複写機(FUJI XEROX 3500)により5000枚コピーを行い5000枚目のコピーについて汚染性テスト<sup>※</sup>を実施したところ下記の結果を得た。

	汚染性テスト
実施例3のトナー	4~5級

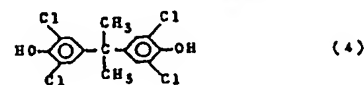
(注) 汚染性テスト: JIS L-0823 に基づき、

字振型庫線試験機にて5000枚目のベタ画像上を軟質塩化ビニル白色シート(ポリ塩化ビニル樹脂50部、ジオクタルフオレート45部、炭化ナタン5部で構成されたもの)で100回摩擦する。摩擦後の塩化ビニルシートの汚染度をJIS汚染用グレースケールにて判定した。判定値は1~5級の5段階表示で数値が大きいほど汚染が少

くキャリアーと混合したあとブローオフ装置にて1000度度中に1週間放置前後の比帯電量を測定したところそれぞれ $-2.6 \mu\text{C}/\text{g}$ 、 $-2.4 \mu\text{C}/\text{g}$ であつた。又実施例(1)と同様に、この現像用トナーを用いてコピーしたところ着色剤のKayasetやYellow E-L2R本来の色相である鮮明な黄色の画像が得られ、式(3)の化合物が着色剤本来の色相を何ら阻害しないことが認められた。更に5000枚の連続複写でも複写画像の品位低下がなく、優れた画像のコピーがえられた。

## 実施例3

スチレン-アクリル酸エチルエステル共重合物	100部
カーボンブラック	10部
式(4)で示される化合物	5部



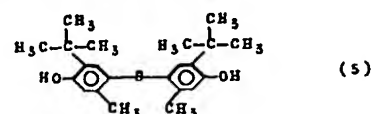
を1000部のアセトンに溶解(カーボンブラックは分散状態)させ、希薄にて2時間攪拌する。次いでこの混合液を10000部の水中へ、攪拌下

ないことを意味する。

表から明らかなように式(4)を用いたトナーは汚染性が良好であり(5000枚目)又1枚目と5000枚目のコピーを比較しても連続複写における品位の低下は認められず画像の鮮明なコピーがえられた。

## 実施例4

エポキシ樹脂	200部
Kayaset Blue PR (C.I. Sol. B-105 日本化薬製)	5部
炭化ナタン(タイベック R-820 石原産業製)	0.5部
式(5)で示される化合物	



をミキサボールミルにて混合粉砕し、次いで加熱ニーダーにて溶解混合し、冷却固化後、分級装置のついたジェットミルにて粉砕分級し5~10μmのトナーを得た。

実施例(1)と同様の処理をしてえた現像用トナ

—の100多度度中1週間放電前後の比帯電量を測定したところ、それぞれ $-19.0 \mu\text{C}/\text{g}$ 、

$-19.0 \mu\text{C}/\text{g}$ であった。

更にこの現像用トナーを用いて実施例1と同様に複写を行ったところ着色剤である<sup>Kayaser</sup>~~Blue PR~~本来の色相を有した鮮明な、階調の高い画像を得た。又5000枚複写したときの初めと終りのコピー画像に品位差はまったく認められなかった。

#### 実施例5～11

表1の構造式の欄に示される化合物及び着色剤を用いて実施例1と同様にして現像用トナーを調製し比帯電量を測定し、又複写してえられた画像の汚染性テストを実施した。その結果を表1に示した。

いずれの化合物を用いたトナーも比帯電量の変化が小さく即ち経時安定性がよくえられた画像の汚染性が非常にすぐれていた。

尚、表(1)中比帯電量( $\mu\text{C}/\text{g}$ )は100多度度中1週間放電前(A)及び後(B)の測定値である。又汚染性テストは実施例5と同様に実施した時の

測定値を表わす。

表 (1)

実施例	構 造 式	着 色 剤	トナーの色相	比帯電量		汚染性テスト(級)
				A	B	
5		カーボンブラック	黒色	-17.0	-16.5	4-5
6		酸化チタン C.I. PIG. Y-147	黄色	-20.0	-20.0	4-5
7		酸化チタン C.I. PIG. R-144	赤色	-21.5	-20.0	4-5
8		酸化チタン C.I. PIG. B-15	青色	-18.5	-18.5	4-5
9		カーボンブラック	黒色	-19.0	-18.0	4-5
10		酸化チタン C.I. DIS Y-114	黄色	-17.8	-17.2	4-5
11		カーボンブラック	黒色	-18.4	-17.8	4-5

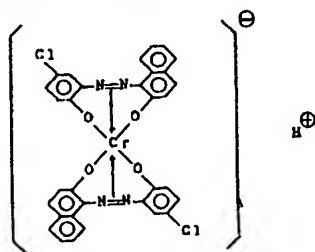
表(1)の続き

	構 造 式	着 色 剤	トナーの 色 相	比帯電量		汚染性テスト (級)
				A	B	
比較例 1		カーボンブラック	黒色	-19.0	-2.0	1-2
比較例 2		酸化チタン C.I. Pig. Y-142	顔料黄 黄色	-4.4	-5.0	4

## 比較例 1

実施例 1 における式 (2) で示される化合物の代わりに下記構造式の 2 : 1 Cr 錯塩染料を用いて実施例 1 と同様の処理をして現像用トナーを調製した。このものの比帯電量及びそれを用いて得られた画像の汚染性テストの結果は前表 (1) の如くであつた。又この現像用トナーを用いて実施例 1

と同様に 5000 枚コピーしたところ 1 枚目の画像濃度に比べ 5000 枚目はかぶり現象が起き、鮮明さに欠けたものであり、連続複写での品位の低下が認められた。

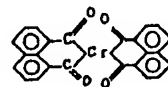


(特開昭 52-45931 に記載の化合物)

## 比較例 2

実施例 2 における (3) 式で示される化合物の代わりに下記構造式で表わされるダイカルボン酸の金属錯体を用いて実施例 2 と同様に処理して現像用トナーを調製した。この現像用トナーを用いて実施例 1 と同様にコピーをしたところ緑味の強い汚染の黄色の画像が得られた。実施例 2 の画像に比べると、明らかに画像濃度が低く、鮮明さに欠

けるものであつた。なおこの現像用トナーの比帯電量及びえられた画像の汚染性テストの結果は前表 (1) の如くである。



(特公昭 59-7384 の実施例 1)

以上の比較試験から式 (1) の化合物を含有したトナーは比帯電性が大きくかつその経時安定性が良好であるという 2 つの特性を兼ねそなえているという点で公知のトナーに優つていることが明らかである。又画像の汚染性が小さいという点でも本発明のトナーは公知のトナーよりすぐれていることがわかる。

特許出願人 日本化薬株式会社